

Elektrochemische Zelle

Die Erfindung betrifft eine elektrochemische Zelle mit einer Gasdiffusionselektrode als Kathode, welche insbesondere für die Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff geeignet ist.

Ein Verfahren für die Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff ist z.B. aus US-A
5 5 770 035 bekannt. Ein Anodenraum mit einer geeigneten Anode, bestehend z.B. aus einem Sub-
strat aus einer Titan-Palladium-Legierung, welches mit einem Mischoxid aus Ruthenium, Iridium
und Titan beschichtet ist, wird mit der wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff gefüllt. Das an der
Anode gebildete Chlor entweicht aus dem Anodenraum und wird einer geeigneten Aufbereitung
zugeführt. Der Anodenraum ist von einem Kathodenraum durch eine handelsübliche Kationenaus-
10 tauschermembran getrennt. Auf der Kathodenseite liegt eine Gasdiffusionselektrode auf der Katio-
nenaustauschermembran auf. Die Gasdiffusionselektrode liegt wiederum auf einem Stromverteiler
auf. Bei Gasdiffusionselektroden handelt es sich beispielsweise um Sauerstoffverzehrkathoden
(SVK). Im Falle einer SVK als Gasdiffusionselektrode wird in den Kathodenraum üblicherweise
Luft, mit Sauerstoff angereicherte Luft oder reiner Sauerstoff eingeleitet, der an der SVK reduziert
15 wird.

Handelsübliche Ionenaustauschermembrane weisen einen flächigen Träger aus einem Gewebe,
Netz, Geflecht o.dgl., z.B. aus Polytetrafluorethylen (PTFE), auf, auf den einseitig ein Perfluorsul-
fonsäure-Polymer, wie z.B. Nafion[®], ein Handelsprodukt der Firma DuPont, aufgebracht ist. Wird
eine solche Ionenaustauschermembran in einer Elektrolysezelle mit Gasdiffusionselektrode als
20 Sauerstoffverzehrkathode für die Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff einge-
setzt, ist eine vergleichsweise hohe Betriebsspannung im Bereich von 1,25 bis 1,3 V bei 5 kA/m²
zu beobachten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Membranelektrolysezelle mit einer Gasdif-
fusionselektrode als Kathode, insbesondere für die Elektrolyse einer wässrigen Lösung von
25 Chlorwasserstoff, bereitzustellen, welche eine möglichst geringe Betriebsspannung aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist eine elektrochemische Zelle für die Elektrolyse einer wässrigen Lö-
sung von Chlorwasserstoff, wenigstens bestehend aus einer Anodenhalbzelle mit einer Anode,
einer Kathodenhalbzelle mit einer Gasdiffusionselektrode als Kathode und einer zwischen Ano-
denhalbzelle und Kathodenhalbzelle angeordneten Ionenaustauschermembran, welche wenigstens
30 aus einem Perfluorsulfonsäure-Polymer besteht, wobei die Gasdiffusionselektrode und die Ionen-
austauschermembran aneinanderliegen, dadurch gekennzeichnet, dass die der Ionenaustauscher-
membran zugewandte Oberfläche der Gasdiffusionselektrode und die der Gasdiffusionselektrode
zugewandte Oberfläche der Ionenaustauschermembran glatt ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine elektrochemische Zelle für die Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff, wenigstens bestehend aus einer Anodenhalbzelle mit einer Anode, einer Kathodenhalbzelle mit einer Gasdiffusionselektrode als Kathode und einer zwischen Anodenhalbzelle und Kathodenhalbzelle angeordneten Ionenaustauschermembran, welche
5 wenigstens aus einem Perfluorsulfonsäure-Polymer besteht, wobei die Gasdiffusionselektrode und die Ionenaustauschermembran aneinander liegen, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasdiffusionselektrode und die Ionenaustauschermembran unter einem Druck von 250 g/cm² und einer Temperatur von 60 °C eine Kontaktfläche von wenigstens 50 %, vorzugsweise von wenigstens 70 %, bezogen auf die geometrische Fläche, aufweisen.

- 10 Die erfindungsgemäße Kontaktfläche zwischen der Gasdiffusionselektrode und der Ionenaustauschermembran unter einem Druck von 250 g/cm² und einer Temperatur von 60 °C kann z.B. gemäß Beispiel 5 bestimmt werden. Der Versuch gemäß Beispiel 5 simuliert die Bedingungen von Druck und Temperatur in der erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle im Betrieb.

Die Ionenaustauschermembran besteht wenigstens aus einer Schicht eines Perfluorsulfonsäure-Polymers, wie z.B. Nafion®. Weitere Perfluorsulfonsäure-Polymere, welche für die erfindungsgemäße Elektrolysezelle eingesetzt werden können, sind z.B. in EP-A 1 292 634 beschrieben. Die Ionenaustauschermembran kann zusätzlich einen Träger oder eingelagerte Mikrofasern zur mechanischen Verstärkung aufweisen.

- Der Träger der Ionenaustauschermembran ist bevorzugt ein Netz, Gewebe, Geflecht, Gewirke, Vlies oder Schaum aus einem elastisch oder plastisch verformbaren Material, besonders bevorzugt aus Metall, Kunststoff, Kohlenstoff und/oder Glasfasern. Als Kunststoffe sind besonders geeignet PTFE, PVC oder PVC-HT.

- In einer bevorzugten Ausführungsform der Ionenaustauschermembran ist der Träger in eine Schicht oder zwischen wenigstens zwei Schichten aus Perfluorsulfonsäure-Polymer eingebettet.
- 25 Die Ionenaustauschermembran ist besonders bevorzugt wenigstens aus zwei Schichten des Perfluorsulfonsäure-Polymers aufgebaut, wobei der Träger der Ionenaustauschermembran zwischen den Schichten oder in eine der beiden Schichten aus Perfluorsulfonsäure-Polymer eingebettet ist. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, dass zu beiden Seiten des Trägers jeweils mindestens eine Schicht eines Perfluorsulfonsäure-Polymers aufgebracht ist. Ist der Träger in eine Schicht oder
- 30 zwischen wenigstens zwei Schichten des Perfluorsulfonsäure-Polymers eingebettet, weist die Ionenaustauschermembran eine glattere Oberfläche auf als eine Ionenaustauschermembran, bei welcher der Träger nur einseitig eine Schicht eines Perfluorsulfonsäure-Polymers aufweist. Eine glattere Oberfläche der Ionenaustauschermembran erlaubt einen besseren Kontakt zu der Gasdiffusionselektrode. Je glatter die Oberfläche der Ionenaustauschermembran ist, desto größer ist

die Fläche, auf der die Ionenaustauschermembran die anliegende Gasdiffusionselektrode kontaktiert.

Die Gasdiffusionselektrode umfasst einen elektrisch leitenden Träger, vorzugsweise aus einem Gewebe, Geflecht, Netz oder Vlies aus Kohlenstoff, Metall oder Sintermetall auf. Das Metall oder Sintermetall muss salzsäurebeständig sein. Hierzu gehören z.B. Titan, Hafnium, Zirkonium, Niob, Tantal und einige Hastalloy-Legierungen. Der elektrisch leitende Träger ist gegebenenfalls mit einer Beschichtungsmasse versehen, welche ein Acetylenruß-Polytetrafluorethylen-Gemisch enthält. Diese Beschichtungsmasse kann beispielsweise durch Spachteln auf den elektrisch leitfähigen Träger aufgebracht und anschließend bei Temperaturen von ca. 340°C gesintert werden. Diese Beschichtungsmasse dient als Gasdiffusionsschicht. Die Gasdiffusionsschicht kann auf den elektrisch leitfähigen Träger vollflächig aufgetragen sein. Sie kann auch ganz oder teilweise in die offenporige Struktur des Trägers, d.h. eines Gewebes, Geflechtes, Netzes o.dgl., eingebettet sein. Ein elektrisch leitender Träger aus einem Kohlenstoff-Vlies, welcher mit einer Gasdiffusionsschicht aus einem Acetylenruß-Polytetrafluorethylen-Gemisch versehen ist, ist kommerziell erhältlich, beispielsweise von der Firma SGL Carbon Group.

Die Gasdiffusionselektrode umfasst ferner eine den Katalysator enthaltende Schicht, auch als Katalysatorschicht bezeichnet. Als Katalysator für die Gasdiffusionselektrode können eingesetzt werden: Edelmetalle, z.B. Pt, Rh, Ir, Re, Pd, Edelmetalllegierungen, z.B. Pt-Ru, edelmetallhaltige Verbindungen, z.B. edelmetallhaltige Sulfide und Oxide, sowie Chevrelphasen, z.B. $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Se}_8$ oder $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{S}_8$, wobei diese auch Pt, Rh, Re, Pd etc. enthalten können.

Eine für die erfindungsgemäße Elektrolysezelle geeignete Gasdiffusionselektrode und deren Herstellung ist z.B. aus WO 04/032263 A bekannt. Der elektrischen Kontakt der Gasdiffusionselektrode erfolgt über einen Stromverteiler, auf den die Gasdiffusionselektrode aufliegt.

In der erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle liegen die Ionenaustauschermembran und die Gasdiffusionselektrode, welche im Betrieb als Kathode wirkt, vollflächig aneinander an, wobei die Ionenaustauschermembran und die Gasdiffusionselektrode unter einem Druck von 250 g/cm² und einer Temperatur von 60°C eine Kontaktfläche von wenigstens 50 % aufweisen. Im Allgemeinen wird eine elektrochemische Zelle der erfindungsgemäßen Art unter einem Druck von 0,2 bis 0,5 kg/m² und einer Temperatur von 40 bis 65°C betrieben. Auch für die Gasdiffusionselektrode ist eine möglichst glatte Oberfläche wünschenswert, da eine möglichst glatte Oberfläche den Kontakt zu der Ionenaustauschermembran verbessert. Um eine möglichst glatte Oberfläche zu erzielen, kann beispielsweise die Gasdiffusionsschicht und/oder die Katalysatorschicht mittels eines Sprühverfahrens aufgetragen werden, wobei die Tropfen der aufgesprühten Dispersion möglichst gleichmäßig verlaufen müssen. Ein geeignetes Sprühverfahren ist z.B. aus WO 04/032263 A be-

kannt. Vorzugsweise wird ein offenporiger, elektrisch leitender Träger verwendet, bei dem die Poren durch die Gasdiffusionsschicht geschlossen sind. Die Gasdiffusionsschicht und/oder Katalysatorschicht kann auch maschinell durch Walzen oder Bestreichen aufgetragen sein.

5 Eine möglichst große Kontaktfläche wird durch die geeignete Wahl der Gasdiffusionselektrode und der Ionenaustauschermembran erzielt. Beide müssen eine möglichst glatte Oberfläche und zugleich eine möglichst gute Mikroverformbarkeit, d.h. eine gute Verformbarkeit im Mikrometerbereich, aufweisen.

10 In einer speziellen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle ist die Katalysatorschicht der Gasdiffusionselektrode auf der Ionenaustauschermembran aufgebracht. Die Katalysatorschicht kann beispielsweise mittels Aufsprühen oder mittels des aus dem Stand der Technik bekannten Filmgießverfahrens auf die Ionenaustauschermembran aufgebracht werden. Auf diese Weise bilden die Ionenaustauschermembran und die Katalysatorschicht eine Membran-Elektroden-

15 einheit (MEA). In diesem Fall liegt der elektrisch leitende Träger mit der Gasdiffusionsschicht an der Katalysatorschicht an. Die erfindungsgemäße Kontaktfläche von wenigstens 50 %, bevorzugt wenigstens 70 %, bezogen auf die geometrische Fläche, unter einem Druck von 250 g/cm² und einer Temperatur von 60 °C liegt hier zwischen der Gasdiffusionsschicht und der Katalysatorschicht der MEA.

Die erfindungsgemäße Elektrolysezelle weist bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff (Salzsäure) eine um 100 bis 300 mV niedrigere Betriebsspannung auf.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Ionenaustauschermembran aus mindestens zwei Schichten aufgebaut, wobei die Schichten unterschiedliche Äquivalentgewichte aufweisen. Unter dem Äquivalentgewicht im Sinne der vorliegenden Erfindung ist diejenige Menge an Perfluorsulfonsäure-Polymer zu verstehen, die benötigt wird, um 1 Liter 1 N Natronlauge zu neutralisieren. Das Äquivalentgewicht ist somit ein Maß für die Konzentration der ionentauschenden Sulfonsäure-

25 regruppen. Das Äquivalentgewicht der Ionenaustauschermembran beträgt vorzugsweise 600 bis 2500, besonders bevorzugt 900 bis 2000.

Ist die Ionenaustauschermembran aus mehreren Schichten mit unterschiedlichem Äquivalentgewicht aufgebaut, so können die Schichten prinzipiell beliebig zueinander angeordnet sein. Bevorzugt ist jedoch eine Ionenaustauschermembran, bei der diejenige Schicht der Ionenaustauschermembran, welche der Gasdiffusionselektrode zugewandt ist, d.h. an der Gasdiffusionselektrode anliegt, ein höheres Äquivalentgewicht aufweist als die übrigen Schichten. Ist die Ionenaustauschermembran beispielsweise aus zwei Schichten aufgebaut, so beträgt das Äquivalentgewicht der der Anode zugewandten Schicht 600 bis 1100 und das Äquivalentgewicht der der Gasdiffusi-

30

5 onselektrode zugewandten Schicht 1400 bis 2500. Sind mehr als zwei Schichten vorhanden, so kann das Äquivalentgewicht beispielsweise von der der Anode zugewandten Schicht in Richtung der der Gasdiffusionselektrode zugewandten Schicht zunehmen. Es ist jedoch auch möglich, dass Schichten mit höherem und Schichten mit niedrigerem Äquivalentgewicht alternierend angeordnet sind, wobei die an die Gasdiffusionselektrode anliegende Schicht das höchste Äquivalentgewicht aufweist.

10 Durch die Wahl des Äquivalentgewichts sowie die Wahl der Schichten mit unterschiedlichen Äquivalentgewichten kann der Chlortransport durch die Ionenaustauschermembran reduziert werden. Eine möglichst geringe Wanderung von Chlor durch die Ionenaustauschermembran ist wünschenswert. Im Idealfall sollte die Wanderung von Chlor vollständig unterdrückt sein, da Chlor in der Katalysatorschicht der Gasdiffusionselektrode zu Chlorid reduziert wird und mit dem in der Kathodenhalbzelle gebildeten Reaktionswasser verdünnte Salzsäure bildet. Diese kann einerseits nicht wiederverwendet werden und muss daher entsorgt werden. Andererseits führt der Kontakt von verdünnter Salzsäure mit der Gasdiffusionselektrode zu Überspannungen sowie ggf. zu korrosiven Schäden an dem in der Gasdiffusionselektrode enthaltenen Katalysator.

15 Des Weiteren ist bei der erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle der Transport von Wasser aus der Anodenhalbzelle durch die Ionenaustauschermembran in die Kathodenhalbzelle auf ca. ein Drittel verringert. Auch dies ist von Vorteil, da so weniger verdünnte Salzsäure in der Kathodenhalbzelle gebildet wird, welche entsorgt werden muss. Ein weiterer Vorteil des geringeren Wassertransports liegt darin, dass eine geringere Gefahr der Bildung eines Wasserfilmes auf der Oberfläche der Gasdiffusionselektrode besteht. Dies wiederum verbessert den Sauerstofftransport durch die Gasdiffusionselektrode.

20 Die Anode der erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle besteht aus einem Netz, Gewebe, Gewirke, Geflecht o.dgl., bevorzugt aus einem Streckmetall aus z.B. Pd-stabilisiertem Titan, das z.B. mit einer Beschichtung aus Ru-Ti-Mischoxid versehen ist. Eine geeignete Anode ist z.B. aus WO 03/056065 A bekannt.

Beispiele

Beispiel 1

In einem Labortest mit einer Laborzelle, welche eine elektrochemisch aktive Fläche von 100 cm² aufwies, wurden Gasdiffusionselektroden, wie sie aus US 6 402 930 bzw. US 6 149 782 bekannt
5 sind, mit einer protonenleitenden Ionenaustauschermembran des Perfluorsulfonsäuretyps der Fa. Fumatech mit einem Äquivalentgewicht von 950 getestet.

Die Ionenaustauschermembran wies als Träger ein innenliegendes Stützgewebe aus Glasfaser auf, d.h. der Träger war in dem Perfluorsulfonsäure-Polymer eingebettet. Die verwendete Ionenaustauschermembran ist in EP-A 129 26 34 beschrieben.

10 Die Gasdiffusionselektrode wies folgenden Aufbau auf: Ein elektrisch leitfähiger Träger aus Kohlenstoffgewebe war mit einer Gasdiffusionsschicht, bestehend aus einer Acetylenruß-Polytetrafluorethylen-Mischung, versehen. Auf diesen mit der Gasdiffusionsschicht versehenen Träger war eine Katalysatorschicht, bestehend aus einem Katalysator-Polytetrafluorethylen-Gemisch, aufgetragen. Der Rhodiumsulfid-Katalysator war dabei auf Ruß sorbiert (Vulcan[®] XC72). Da die Gas-
15 diffusionselektrode in direktem Kontakt zu einer Ionenaustauschermembran betrieben wurde, war sie zusätzlich mit einer Schicht aus Nafion[®], einem protonenleitenden Ionomer, versehen, um eine bessere Anbindung an die Ionenaustauschermembran zu erzielen. Die Sauerstoffverzehrkathode war an ihrer Oberfläche bis auf die typischen Schrumpfrisse aus dem Herstellprozess nahezu glatt. Die verwendeten Sauerstoffverzehrkathoden sind in US 6 149 782 beschrieben. Der Stromverteiler
20 der Sauerstoffverzehrkathode war ein Titan-Streckmetall mit einer Ti/Ru-Mischoxidbeschichtung.

Als Anode wurde eine handelsübliche Anode aus einem Titan-Palladium-Streckmetall mit einer Titan-Ruthenium-Mischoxid-Beschichtung verwendet.

Unter den Betriebsbedingungen von 5 kA/m², 60 °C, 14 % technische Salzsäure und einem Abstand von 3 mm zwischen Anode und hydrostatisch mit 200 mbar an die Kathode angepressten
25 Ionenaustauschermembran zeigte die Testzelle eine Betriebsspannung von 1,16 V in einem 16-tägigen Dauerbetrieb.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

In mehreren Vergleichsversuchen wurden unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen die in Beispiel 1 beschriebenen Sauerstoffverzehrkathoden mit einer protonenleitenden Ionenaustauschermembran des Typs Nafion[®] 324 der Firma DuPont getestet.
30

Die Sauerstoffverzehrkathoden stammten aus dem gleichen Fertigungsbatch wie die in Beispiel 1 eingesetzten Sauerstoffverzehrkathoden.

Bei dieser Ionenaustauschermembran war der Träger nicht beidseitig mit dem Perfluorsulfonsäure-Polymer beschichtet, sondern nur einseitig, wobei der Träger in Form eines Stützgewebes auf der Sauerstoffverzehrkathode auflag. Dadurch war kein ausreichender flächiger Kontakt der Sauerstoffverzehrkathode mit dem Perfluorsulfonsäure-Polymer der Ionenaustauschermembranmöglich. Die Struktur des Stützgewebes erhöht die Rauigkeit der Oberfläche deutlich.

Bei den Vergleichsversuchen wurden Betriebsspannungen von 1,31 bis 1,33 V gefunden.

Beispiel 3

Es wurden Tests mit Sauerstoffverzehrkathoden unterschiedlicher Oberflächenrauigkeit in der unter Beispiel 1 beschriebenen Anordnung und unter den in Beispiel 1 definierten Betriebsbedingungen durchgeführt.

In einem ersten Test wurde eine in Beispiel 1 beschriebene Ionenaustauschermembran der Fa. Fumatech mit einer Sauerstoffverzehrkathode getestet, welche aus einem Kohlenstoffvlies bestand, mit einer Gasdiffusionsschicht (wie unter Beispiel 1 beschrieben) gefüllt und mit einer Katalysatorschicht, bestehend aus 30 % Rhodiumsulfid auf Ruß des Typs Vulcan® XC72 und Nafion®-Ionomerlösung, besprüht war. Die Sauerstoffverzehrkathode wies eine Oberflächenrauigkeit von ca. 140 µm, vgl. Beispiel 5, auf. Diese Elektrode zeigte eine stabile Betriebsspannung von 1,28 V.

In einem zweiten Test wurde diese Sauerstoffverzehrkathode mit einer Ionenaustauschermembran vom Typ Nafion® 324 der Fa. DuPont getestet. Es wurde eine Spannung von 1,32 V gefunden. Es zeigte sich also, dass sowohl die Glattheit der Membran als auch die Glattheit der Sauerstoffverzehrkathode entscheidend ist für eine große Kontaktfläche zwischen der Ionenaustauschermembran und der Gasdiffusionselektrode.

Beispiel 4

Es wurde die Chlordiffusion durch unterschiedliche Ionenaustauschermembrantypen untersucht. Diese äußert sich in Verbindung mit der Wassertransportzahl unter Betriebsbedingungen in einer unterschiedlichen Salzsäurekonzentration des Katholyten. Es wurden folgende Membranen unter Stillstandsbedingungen im stromlosen Zustand getestet:

- Nafion® 117: einlagig mit einem Äquivalentgewicht von 1100; ohne Stützgewebe

- Nafion® 324: zweilagig mit einem Äquivalentgewicht von 1100 bzw. 1500; mit einem der Sauerstoffverzehrkathode zugewandten außenliegenden Stützgewebe, d.h. der Träger war nicht in das Perfluorsulfonsäure-Polymer eingebettet
- Ionenaustauschermembran der Fa. Fumatech, einlagig mit einem Äquivalentgewicht von 950 und innenliegendem Stützgewebe, d.h. der Träger war in das Perfluorsulfonsäure-Polymer eingebettet (nachfolgend als Fumatech-Membran 950 bezeichnet)

Es wurde folgendes Verhalten hinsichtlich der Chlordiffusion in einem 7-stündigen Test beobachtet:

- Nafion® 117: 3511 mg Chlor
- 10 Nafion® 324: 503 mg Chlor
- Fumatech-Membran 950: 1144 mg Chlor

Darüber hinaus wurde gefunden, dass unter vergleichbarem Betrieb der drei Membrantypen die Nafion®-Membranen unter den in Beispiel 1 genannten Bedingungen eine Wassertransportzahl von ca. 1 (d.h. 1 mol H₂O pro mol Protonen durch die Membran) aufwies, während die Fumatech-Membran lediglich eine Wassertransportzahl von 0,37, d.h. rund ein Drittel, aufwies.

Es zeigte sich, dass die einlagige Membran Nafion® 117 und die Fumatech-Membran 950 eine um mehr als den Faktor 3 unterschiedliche Chlordiffusion haben, wobei die Vorteile trotz des niedrigen Äquivalentgewichtes bei der Fumatech-Membran lagen.

Andererseits brachte die Zweilagigkeit der Nafion® 324 in Verbindung mit dem höheren Äquivalentgewicht der kathodenseitigen Schicht eine Verringerung des Chlortransportes auf ca. 1/7 gegenüber der Nafion® 117 bzw. auf ca. die Hälfte gegenüber der Fumatech-Membran 950.

Angesichts der geringen Chlordiffusion ist eine Ionenaustauschermembran mit einer Kombination aus zwei oder mehr Schichten mit unterschiedlichen Äquivalentgewichten bevorzugt, wobei das Äquivalentgewicht in Richtung der Sauerstoffverzehrkathode zunimmt. Auf diese Weise kann eine erhebliche Reduzierung der Chlordiffusion, ggf. gegen Null, erzielt werden. Die mit ca. 1/3 gegenüber den Nafion®-Membranen sehr niedrige Wassertransportzahl der Fumatech-Membran ermöglicht einen Betrieb der Sauerstoffverzehrkathode im feuchten, d.h. nicht im nassen, Zustand. Ein Betrieb im nassen Zustand ist von allen Nafion®-Membranen bekannt.

Beispiel 5

Mit Hilfe des nachfolgenden Laborversuchs wurde die Kontaktfläche zwischen Gasdiffusionselektrode (GDE) und Ionenaustauschermembran unter Simulation der in einer Elektrolysezelle herrschenden Bedingungen bestimmt.

- 5 Ein Streifen einer Ionenaustauschermembran von ca. $3 \times 7 \text{ cm}^2$ wurde einseitig mit $30 \mu\text{l}$ einer Fluoreszenzlösung getränkt. Die Fluoreszenzlösung wurde aus einem Glycerin-Wassergemisch erstellt. Dazu wurde das Fluorescein-Pulver in Wasser gelöst und Glycerin zugegeben. Das Verhältnis Wasser : Glycerin betrug 1 : 1 (80 mg Fluorescein, 4.7g Wasser, 4.7 g Glycerin).

- 10 Die einseitig getränkte Ionenaustauschermembran wurde so über ein Neopren-Feinschaumkissen gespannt, dass die getränkte Fläche auf dem Feinschaumkissen auflag. Diese dem Feinschaumkissen zugewandte Fläche wird nachfolgend auch als Unterseite bezeichnet. Die Neoprenschaum-Unterlage hatte eine Größe von $2,2 \times 2,2 \text{ cm}^2$.

- 15 Die Oberseite der Ionenaustauschermembran wurde ebenfalls mit $30 \mu\text{l}$ der Fluoreszenzlösung benetzt. Anschließend wurde die Oberfläche mit einer Glasplatte abgedeckt und mit einem Gewicht von ca. 200 g angedrückt. Dadurch verteilte sich die Fluoreszenzlösung auf der Ober- und Unterseite der Ionenaustauschermembran gleichmäßig über beide Flächen.

- 20 Die so getränkte und auf einem Feinschaumkissen aufgebrachte Ionenaustauschermembran wurde in einem Exsikkator bei 100% Luftfeuchte und bei Raumtemperatur 3 Stunden gelagert. Dabei wurde die Membran vollständig durchtränkt. Nach der Lagerung im Exsikkator wurden die beiden Flächen der Ionenaustauschermembran vom restlichen Flüssigkeitsfilm befreit.

- 25 Die Gasdiffusionselektrode mit einer Fläche von $2,2 \times 2,2 \text{ cm}^2$ wurde auf die Ionenaustauschermembran gelegt (die der Ionenaustauschermembran zugewandte Fläche wird nachfolgend auch als Oberfläche bezeichnet). Auf die Rückseite, d.h. die der Ionenaustauschermembran abgewandte Fläche, der Gasdiffusionselektrode wurde der Stromverteiler aufgelegt. Darauf wurde das entsprechende Gewicht gestellt, welches für den Andruck von 250 g/cm^2 sorgt. Dieser Gesamtaufbau wurde im Exsikkator bei 100% Luftfeuchte und 60°C , 19 h im Trockenschrank gelagert.

Nach der Lagerung wurde die Gasdiffusionselektrode entnommen und für die mikroskopische Auswertung auf einem Objektträger fixiert.

Auswertung im konfokalen Laser Scanning Mikroskop Leica TCS NT:

- 30 Von der GDE-Oberfläche wurde eine Übersichtsaufnahme im Rückstreu- und Fluoreszenzkontrast aufgenommen. Der Bildausschnitt betrug $6,250 \times 6,250 \text{ mm}^2$. Die Photomultiplier-Verstärkung des

Rückstreukanals wurde bei voller Laserleistung (ca. 22 mW, Laserausgang) auf 322 Volt festgelegt. Die Photomultiplierspannung des Fluoreszenzkanals betrug 1000 Volt. Die Bilder wurden im Modus 488 / > 590 nm aufgenommen. Bei dieser Einstellung wurde mit der Wellenlänge 488 nm des Ar⁺ - Lasers beleuchtet. Das Rückstreubild wurde bei der gleichen Wellenlänge aufgezeichnet.
5 Das Bild im Fluoreszenzkanal wurde vom Fluoreszenzlicht der Probenoberfläche, welches langwelliger als 590 nm ist, erstellt.

Die Bilder zur Auswertung der Abdruckfläche wurden mit dem Objektiv x 10 / 0.3 Luft aufgenommen. Der Bildausschnitt betrug dann 1,0 x 1,0 mm². Zur statistischen Absicherung wurden 8 Bildausschnitte aufgenommen. Da die Oberflächen deutliche topographische Strukturen aufweisen, wurden Schnittbildserien aufgenommen. Bei der Gasdiffusionselektrode gemäß Beispiel 1
10 (Kohlenstofftuch-Elektrode) betrug der zu überwindende Höhenunterschied ca. 70 µm, bei der Kohlenstoffvlies-Elektrode etwa 140 µm. Die Bilder wurden ebenfalls im Modus 488 / >590 nm aufgezeichnet. Bei der Kohlenstofftuch-Elektrode wurde jeweils eine Schnittbildserie von 72.9 µm mit 63 Einzelschnitten aufgenommen. Die Verstärkung am Rückstreukanal betrug 231 Volt, die
15 Verstärkung am Fluoreszenzkanal betrug 672 Volt.

Bei der Kohlenstoffvlies-Elektrode wurde jeweils eine Schnittbildserie von 143 µm mit 127 Einzelschnitten aufgenommen. Die Verstärkung am Rückstreukanal betrug 266 Volt, die Verstärkung am Fluoreszenzkanal betrug 672 Volt.

Aus dem Bilddatensatz des Rückstreukanals wurde ein Topographiebild erstellt. Aus dem Bilddatensatz des Fluoreszenzkanals wurde ein Projektionsbild erzeugt. In diesem Projektionsbild wurde
20 für jede xy-Koordinate jeweils nur der hellste Punkt aus der in z-Richtung verlaufenden Schnittbildserie dargestellt. Dieses Bild wurde für die weitere bildanalytische Auswertung der Flächenbelegung verwendet.

In einem gesetzten Bildrahmen mit einer eingeschlossenen Fläche von 261632 Pixel wurde ein
25 Histogramm aufgenommen. In diesem Histogramm wurden zu jeder Intensität (0 – 255) die aufgetreten Häufigkeiten ermittelt (siehe Tabelle 1).

Die nachfolgende Tabelle 1 gibt die so bestimmte Kontaktfläche in % sowie die mittlere quadratische Abweichung über 8 Messungen für verschiedene Kombinationen von Ionenaustauschermembranen und Gasdiffusionselektroden wieder. Als Gasdiffusionselektroden wurden verwendet:
30 Kohlenstofftuch-Elektroden gemäß Beispiel 1 (nachfolgend auch als Typ A bezeichnet), Kohlenstoffvlies-Elektroden gemäß Beispiel 3, wobei das Kohlenstoffvlies mit einer Gasdiffusionsschicht gefüllt und mit einer Rhodiumsulfid-Katalysatorschicht sowie einer Nafion®-Ionomerlösung besprüht war (nachfolgend auch als Typ B bezeichnet) sowie Kohlenstoffvlies-Elektroden, welche

- mit einer Gasdiffusionsschicht offenporig beschichtet und mit einer Rhodiumsulfid-Katalysatorschicht sowie einer Nafion®-Ionomerlösung besprüht waren (nachfolgend auch als Typ C bezeichnet). Unter einer offenporigen Beschichtung ist hier eine Beschichtung zu verstehen, welche die Poren des Kohlenstoffvlies o.dgl. nicht schließt. Eine offenporige Beschichtung kann beispielsweise dadurch erzielt werden, dass der Träger, z.B. das Kohlenstoffvlies, getränkt wird, während bei einer geschlossenenporigen, d.h. gefüllten, Beschichtung die Gasdiffusionsschicht beispielsweise auf den Träger aufgetragen wird, wodurch die Poren des Trägers gefüllt werden.

- Als Ionenaustauschermembrane wurden folgende handelsübliche Membrane eingesetzt: Ionenaustauschermembrane des Perfluorsulfonsäure-Typs der Fa. Fumatech mit einem innenliegenden, d.h. eingebetteten, Träger gemäß Beispiel 1 (als Fumatech 950 bezeichnet), Ionenaustauschermembrane des Perfluorsulfonsäure-Typs der Fa. DuPont mit einem aufliegenden, d.h. nicht eingebetteten, Träger gemäß Beispiel 2 (mit Nafion® 324 bezeichnet) sowie Ionenaustauschermembrane des Perfluorsulfonsäure-Typs der Fa. DuPont ohne Träger (mit Nafion® 105 bezeichnet).

Die Spannung wurde bei 5 kA/m² und 60 °C gemessen.

- Die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen, dass eine große Kontaktfläche zwischen Ionenaustauschermembran und Gasdiffusionselektrode mit einer niedrigeren Zellspannung verbunden ist als eine geringe Kontaktfläche.

Tabelle 1

Ionenaustauschermembran	Gasdiffusionselektrode	Kontaktfläche [%]	mittlere quadratische Abweichung	Spannung [V]
Fumatech 950	Typ A	76,5	2,8	1,16
Nafion® 105	Typ A	74,4	2,3	1,17
Fumatech 950	Typ B	18,0	3,0	1,28
Nafion® 324	Typ B	8,3	1,5	1,32
Fumatech 950	Typ C	75,3	4,1	1,22
Nafion® 324	Typ C	6,5	1,6	1,31

Patentansprüche

1. Elektrochemische Zelle für die Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff, wenigstens bestehend aus einer Anodenhalbzelle mit einer Anode, einer Kathodenhalbzelle mit einer Gasdiffusionselektrode als Kathode und einer zwischen Anodenhalbzelle und Kathodenhalbzelle angeordneten Ionenaustauschermembran, welche wenigstens aus einem Perfluorsulfonsäure-Polymer besteht, wobei die Gasdiffusionselektrode und die Ionenaustauschermembran aneinanderliegen, dadurch gekennzeichnet, dass die der Ionenaustauschermembran zugewandte Oberfläche der Gasdiffusionselektrode und die der Gasdiffusionselektrode zugewandte Oberfläche der Ionenaustauschermembran glatt ist.
2. Elektrochemische Zelle für die Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff, wenigstens bestehend aus einer Anodenhalbzelle mit einer Anode, einer Kathodenhalbzelle mit einer Gasdiffusionselektrode als Kathode und einer zwischen Anodenhalbzelle und Kathodenhalbzelle angeordneten Ionenaustauschermembran, welche wenigstens aus einem Perfluorsulfonsäure-Polymer besteht, wobei die Gasdiffusionselektrode und die Ionenaustauschermembran aneinander anliegen, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasdiffusionselektrode und die Ionenaustauschermembran unter einem Druck von 250 g/cm² und einer Temperatur von 60 °C eine Kontaktfläche von wenigstens 50 %, bezogen auf die geometrische Fläche, aufweisen.
3. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kontaktfläche wenigstens 70 % beträgt.
4. Elektrochemische Zelle nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die Ionenaustauschermembran eine Schicht eines Perfluorsulfonsäure-Polymers aufweist und ein Träger in die Schicht des Perfluorsulfonsäure-Polymers eingebettet ist.
5. Elektrochemische Zelle nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die Ionenaustauschermembran wenigstens zwei Schichten eines Perfluorsulfonsäure-Polymers aufweist und ein Träger zwischen zwei Schichten oder in eine der beiden Schichten des Perfluorsulfonsäure-Polymers eingebettet ist.
6. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Ionenaustauschermembran aus wenigstens zwei Schichten aufweist, wobei die Schichten unterschiedliche Äquivalentgewichte aufweisen.

7. Elektrochemische Zelle nach einem der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichten des Perfluorsulfonsäure-Polymers ein Äquivalentgewicht von 600 bis 2500, vorzugsweise von 900 bis 2000, aufweisen.
8. Elektrochemische Zelle nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass
5 die Schicht, welche der Gasdiffusionselektrode zugewandt ist, ein höheres Äquivalentgewicht aufweist als die übrigen Schichten.
9. Elektrochemische Zelle nach einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorschicht der Gasdiffusionselektrode auf der Ionenaustauschermembran aufgebracht ist.
- 10 10. Elektrochemische Zelle nach einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, dass die Ionenaustauschermembran einen Träger aus einem Netz, Gewebe, Geflecht, Gewirke, Vlies oder Schaum aus einem plastisch oder elastisch verformbaren Material, bevorzugt aus Metall, Kunststoff, Kohlenstoff und/oder Glasfasern, aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

EP/EP2004/008038

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C25B9/10 C25B9/08 C25B13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 785 294 A (DE NORA SPA) 23 July 1997 (1997-07-23) cited in the application column 4, line 34 - column 6, line 9	1-3,9
X	US 6 042 702 A (KOLOUCH ROBERT JOSEPH ET AL) 28 March 2000 (2000-03-28) figure 1 column 5, line 61 - column 6, line 11 column 6, line 61 - column 7, line 34	1,3-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 December 2004

Date of mailing of the international search report

22/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Desbois, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008038

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0785294	A	23-07-1997	IT MI960086 A1	21-07-1997
			AT 207136 T	15-11-2001
			BR 9700712 A	01-09-1998
			CA 2194115 A1	20-07-1997
			CN 1172868 A ,B	11-02-1998
			DE 69707320 D1	22-11-2001
			DE 69707320 T2	04-07-2002
			EP 0785294 A1	23-07-1997
			ES 2166016 T3	01-04-2002
			HU 9700038 A2	28-10-1997
			JP 9195078 A	29-07-1997
			PL 317988 A1	21-07-1997
			RU 2169795 C2	27-06-2001
			US 5770035 A	23-06-1998
US 6042702	A	28-03-2000	US 5580437 A	03-12-1996
			US 5411641 A	02-05-1995
			AU 4421296 A	21-11-1996
			WO 9635002 A1	07-11-1996
			AU 7673394 A	13-06-1995
			CA 2177134 A1	01-06-1995
			EP 0730676 A1	11-09-1996
			JP 9505636 T	03-06-1997
			US RE36985 E	12-12-2000
			WO 9514797 A1	01-06-1995
			US 5622614 A	22-04-1997
			US 5618393 A	08-04-1997
			US 5622609 A	22-04-1997
			US 5961795 A	05-10-1999
			US 5976346 A	02-11-1999
			US 5824199 A	20-10-1998
			US 5855748 A	05-01-1999
			US 5855759 A	05-01-1999
			US 5868912 A	09-02-1999
			US 5863395 A	26-01-1999
			AU 7673294 A	13-06-1995
			BR 9408169 A	26-08-1997
			CA 2177133 C	26-12-2000
			CN 1141656 A ,B	29-01-1997
			DE 69419433 D1	12-08-1999
			DE 69419433 T2	25-11-1999
			EP 0730675 A1	11-09-1996
			ES 2135596 T3	01-11-1999
			JP 2841868 B2	24-12-1998
			JP 9503553 T	08-04-1997
			RO 115180 B1	30-11-1999
			TW 490437 B	11-06-2002
			US RE37042 E1	06-02-2001
			WO 9514796 A1	01-06-1995
			US 6203675 B1	20-03-2001
			US 6180163 B1	30-01-2001
			US RE37433 E1	06-11-2001
			US 5798036 A	25-08-1998
			US 6010612 A	04-01-2000
			ZA 9406656 A	29-02-1996
			ZA 9406657 A	29-02-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 2004/008038

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C25B9/10 C25B9/08 C25B13/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C25B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 785 294 A (DE NORA SPA) 23. Juli 1997 (1997-07-23) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 34 - Spalte 6, Zeile 9	1-3,9
X	US 6 042 702 A (KOLOUCH ROBERT JOSEPH ET AL) 28. März 2000 (2000-03-28) Abbildung 1 Spalte 5, Zeile 61 - Spalte 6, Zeile 11 Spalte 6, Zeile 61 - Spalte 7, Zeile 34	1,3-8
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 8. Dezember 2004		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 22/12/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Desbois, V

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008038

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0785294	A	23-07-1997	IT MI960086 A1	21-07-1997
			AT 207136 T	15-11-2001
			BR 9700712 A	01-09-1998
			CA 2194115 A1	20-07-1997
			CN 1172868 A ,B	11-02-1998
			DE 69707320 D1	22-11-2001
			DE 69707320 T2	04-07-2002
			EP 0785294 A1	23-07-1997
			ES 2166016 T3	01-04-2002
			HU 9700038 A2	28-10-1997
			JP 9195078 A	29-07-1997
			PL 317988 A1	21-07-1997
			RU 2169795 C2	27-06-2001
			US 5770035 A	23-06-1998
US 6042702	A	28-03-2000	US 5580437 A	03-12-1996
			US 5411641 A	02-05-1995
			AU 4421296 A	21-11-1996
			WO 9635002 A1	07-11-1996
			AU 7673394 A	13-06-1995
			CA 2177134 A1	01-06-1995
			EP 0730676 A1	11-09-1996
			JP 9505636 T	03-06-1997
			US RE36985 E	12-12-2000
			WO 9514797 A1	01-06-1995
			US 5622614 A	22-04-1997
			US 5618393 A	08-04-1997
			US 5622609 A	22-04-1997
			US 5961795 A	05-10-1999
			US 5976346 A	02-11-1999
			US 5824199 A	20-10-1998
			US 5855748 A	05-01-1999
			US 5855759 A	05-01-1999
			US 5868912 A	09-02-1999
			US 5863395 A	26-01-1999
			AU 7673294 A	13-06-1995
			BR 9408169 A	26-08-1997
			CA 2177133 C	26-12-2000
			CN 1141656 A ,B	29-01-1997
			DE 69419433 D1	12-08-1999
			DE 69419433 T2	25-11-1999
			EP 0730675 A1	11-09-1996
			ES 2135596 T3	01-11-1999
			JP 2841868 B2	24-12-1998
			JP 9503553 T	08-04-1997
			RO 115180 B1	30-11-1999
			TW 490437 B	11-06-2002
			US RE37042 E1	06-02-2001
			WO 9514796 A1	01-06-1995
			US 6203675 B1	20-03-2001
			US 6180163 B1	30-01-2001
			US RE37433 E1	06-11-2001
			US 5798036 A	25-08-1998
			US 6010612 A	04-01-2000
			ZA 9406656 A	29-02-1996
			ZA 9406657 A	29-02-1996